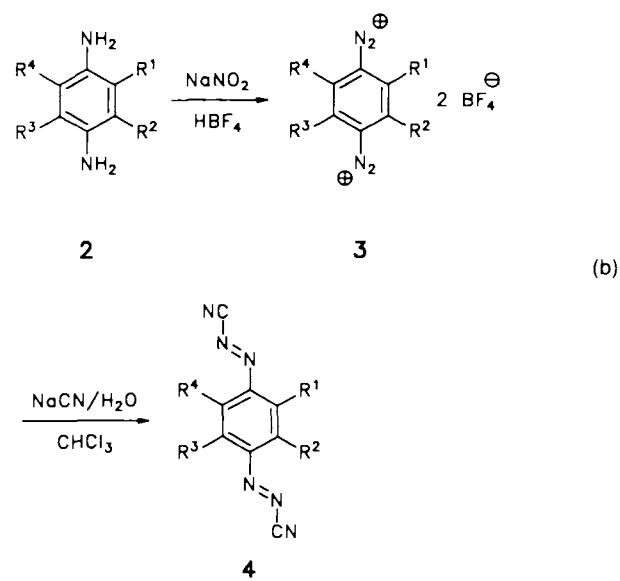


- [4] a) M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, H. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902; b) QCPE Programm Nr. 527.  
[5] A. Aumüller, S. Hüning, *Liebigs Ann. Chem.* 1986, 165.  
[6] I. Ya. Kachkurova, L. D. Ashkinadse, U. Kh. Shamsutdinova, L. A. Katsynska, *Zh. Org. Khim.* 23 (1987) 1831.  
[7] Teilweise vorgetragen auf der Tagung ICSM '90 (*Int. Conf. Sci. Technol. Synth. Met.*), September 1990, Tübingen.  
[8] a) S. Hüning, D. Scheutzow, P. Cársky, R. Zahradník, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 335; b) S. Hüning, H. Berneth, *Top. Curr. Chem.* 92 (1980) 1–44.  
[9] G. D. Andreotti, S. Bradamante, P. C. Bizzarri, G. A. Pagani, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 120 (1985) 309.  
[10] R. C. Wheland, J. L. Gillson, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3916.  
[11] A. Aumüller, P. Erk, H. Meixner, S. Hüning, J. U. von Schütz, H.-P. Werner, *Liebigs Ann. Chem.* 1987, 997.  
[12] Ein CT-Komplex mit gemischten Donor-/Acceptorstapeln wurde ebenfalls erhalten: E. Tillmanns, S. Hüning, T. Metzenthin, H. Rieder, J. U. von Schütz, H. C. Wolf, *Acta Crystallogr. Sect. C*, im Druck.  
[13] S. Hüning, P. Erk, E. Günther, H. Meixner, T. Metzenthin, J. U. von Schütz, M. Bair, H.-J. Groß, U. Langohr, S. Söderholm, H.-P. Werner, H. C. Wolf, E. Tillmanns, *Synth. Met.*, im Druck.  
[14] J. Tomkiewicz, *Phys. Rev. B* 19 (1979) 4038.  
[15] In 1,4-Bis(tricyanvinyl)benzol liegt ebenfalls ein zweistufiges Redoxsystem vom inversen Wurster-Typ vor, dessen Redoxpotentiale denen der Verbindungen **3** ähneln. Von seinem TTF-Salz, das in mindestens zwei Phasen existiert, sind weder Stöchiometrie noch physikalische Eigenschaften bekannt: F. Wudl, P.-M. Allemand, P. Delhaes, Z. Soos, H. Hinkelmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 171 (1989) 179–182.

Deshalb haben wir nach einer Synthese von **4** gesucht, bei der die Stufe der (isolierten) Bis(diazonium)-Salze umgangen und die Diazocyanidfunktion ohne Folgereaktionen mit überschüssigem Cyanid aufgebaut werden kann. Wir beschreiben nun eine allgemeine Synthese der Diazocyanide **1**, die sich ohne die genannten Schwierigkeiten auch auf die difunktionellen Derivate **4** übertragen läßt<sup>[6]</sup>.

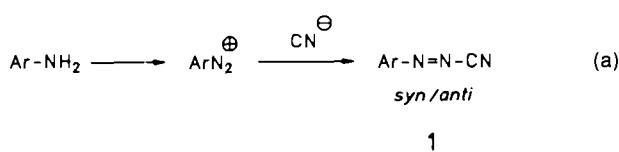


## Ein neuer Weg zu aromatischen Diazocyaniden\*\*

Von Siegfried Hüning\* und Tobias Metzenthin

Wie in der vorstehenden Arbeit gezeigt<sup>[11]</sup>, erweisen sich Benzol-1,4-bis(diazocyanide) und Naphthalin-1,4-bis(diazocyanide) nicht nur als reversible zweistufige Redoxsysteme, sondern auch als erste Aczeptoren vom inversen Wurster-Typ<sup>[2]</sup> für leitfähige organische Materialien. Wir benötigen daher für diese Verbindungsklasse einen flexiblen Syntheseweg.

Das Problem scheint sehr einfach lösbar zu sein, wenn man auf die klassische Synthese der Arendiazocyanide **1** nach Hantzsch et al.<sup>[3]</sup> zurückgreift [Gl. (a)], zumal zahlreiche Verbindungen **1** vor allem zur Untersuchung der *syn/anti*-Isomerie hergestellt wurden<sup>[4]</sup>.

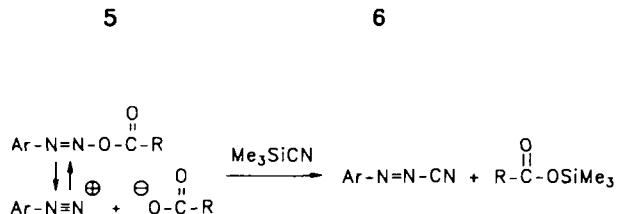
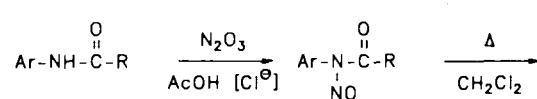


Tatsächlich ließen sich aus einigen *p*-Phenyldiaminen **2** über die Bis(diazonium)-Salze **3** die Arenen-bis(diazocyanide) **4** gewinnen<sup>[5]</sup> [Gl. (b)]. Allerdings muß man die empfindlichen und manchmal explosiven Salze **3** isolieren und die bei der Reaktion mit Cyanid entstehenden Diazocyanide **4** laufend mit Chloroform extrahieren, um eine weitere Addition von Cyanid an die Nitrilgruppe<sup>[4a, d]</sup> zu unterdrücken. Aber auch unter diesen Bedingungen betragen die Ausbeuten nur 10–50 %. Schwerer wiegt allerdings der Nachteil, daß sich einige Bis(diazonium)-Salze (z. B. **3d**, R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = Me; R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H) nicht oder nur stark verunreinigt gewinnen lassen.

[\*] Prof. Dr. S. Hüning, Dipl.-Chem. T. Metzenthin  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, W-8700 Würzburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

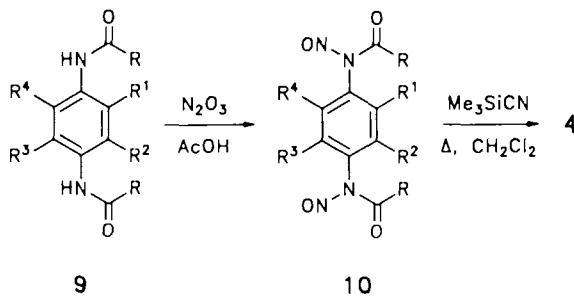
Auf dem neuen Weg werden zunächst *N*-Arylamide **5** nach bekannten Methoden zu den *N*-Nitrosoderivaten **6** nitrosiert<sup>[7]</sup>, deren Umlagerung zu den *O*-(Aryldiazo)estern **7** vor allem von Huisgen et al.<sup>[8]</sup> ausführlich studiert wurde. Führt man diese thermische Umlagerung in Gegenwart von Trimethylsilylcyanid in einem organischen Solvens durch, so erhält man in guten Ausbeuten die gewünschten Diazocyanide **1**, die sich bequem von den Trimethylsilylestern **8** trennen lassen, z. B. 4-Chlorbenzoldiazocyanid<sup>[4a]</sup>, 60 % nach Sublimation (Schema 1).



Schema 1. Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, p-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = CH<sub>3</sub>.

Die Umwandlung **7** → **1** muß offenbar sehr schnell verlaufen, da die bei *o*-methylsubstituierten Arenen sonst konkurrierende intramolekulare Reaktion mit der Methylgruppe, die glatt zu Indazolen führt<sup>[9]</sup>, hier ausbleibt. (Entsprechendes gilt für **10** → **4**.)

Die Übertragung der Schritte 5 → 7 auf difunktionelle Derivate scheiterte zunächst an der Schwerlöslichkeit der meisten Bis(acylamine) 9. Während sich mit R = Me, Et, nPr, iBu, tBu die Löslichkeiten nur unwesentlich unterschieden, erhielten wir mit R = CH<sub>2</sub>OMe ausgezeichnet lösliche Bis(acylamine) 9, die nach den üblichen Methoden in 70 bis 95 % Ausbeute nitrosierbar waren (Schema 2). Der Methoxyacetylrest bietet den zusätzlichen Vorteil, daß die Dinitrosoderivate 10 dann bei Raumtemperatur gut handhabbar sind und sich erst in siedendem Dichlormethan umlagern. Aufgrund der höheren Reaktionstemperaturen fallen die Bis(diazocyanide) 4 bei diesem Verfahren ausschließlich als *trans*-Isomere an.



Schema 2. Synthese von Bis(diazocyaniden) 4. Optimales R: CH<sub>2</sub>OMe. Ausbeuten: 62% 4c, 68% 4d.

Der vorgestellte Weg zur Einführung der Diazocyanidfunktion in Arene ist damit zumindest für die difunktionellen Derivate 4 dem klassischen deutlich überlegen. Er stellt zugleich eine neue Afsangreaktion für durch Umlagerung entstehende *O*-Diazoester dar.

### Experimentelles

**4d:** In einem ausgeheizten Kolben werden 1.50 g (4.43 mmol) 9d [7, 10] in 80 mL wasserfreiem Dichlormethan und 20 mL Trimethylsilylcyanid (Fa. Aldrich) gelöst und 4 h auf 50 °C erhitzt (Abzug!). Anschließend werden Lösungsmittel und Trimethylsilylcyanid bei 1 Torr abdestilliert, der Rückstand 0.5 h bei 0.1 Torr getrocknet, in Dichlormethan aufgenommen und rasch über Kieselgel (0.032–0.063 mm) filtriert. Das Eluat wird bis zur Trockene eingengegnet und das Produkt im Ölumpenvakuum getrocknet. Man erhält 635 mg (68%) burgunderrote Kristalle von 4d,  $F_p$  = 171 °C (Zers.). IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3090(CH), 3030(CH), 2180 (C≡N), 1475, 1380, 1360, 1300, 1150, 910. UV(CH<sub>2</sub>CN):  $\lambda_{max}$  [nm] (lg<sub>e</sub>) = 208 (4.23), 227 (sh. 3.88), 361 (4.44). <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.72 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 7.58 (s, 2 H, H<sub>arom</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 17.39 (q, CH<sub>3</sub>), 115.20 (s, CN), 117.26 (d, C-3,6), 141.31 (d, C-2,5), 155.23 (s, C-1,4).

Eingegangen am 7. Dezember 1990 [Z 4313]

### CAS-Registry-Nummern:

2a. 106-50-3; 2b. 20103-09-1; 2c. 2243-61-0; 3a. 2822-46-0; 3b. 132724-20-0; 3c. 132724-22-2; 9a. 132724-25-5; 9b. 132724-26-6; 10a. 132724-27-7; 10b. 132724-28-8.

- [1] H. Almen, T. Bauer, S. Hüning, V. Kupčík, U. Langohr, T. Metzenthin, K. Meyer, H. Rieder, J. U. von Schütz, E. Tillmanns, H. C. Wolf, *Angew. Chem.* 103 (1991) 608; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991), Nr. 5.
- [2] K. Deuchert, S. Hüning, *Angew. Chem.* 90 (1978) 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 875.
- [3] A. Hantzsch, O. W. Schulze, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 28 (1895) 666.
- [4] a) M. F. Ahern, A. Leopold, J. R. Beadle, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 548; b) T. Ignasiak, J. Suszko, B. Ignasiak, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1975, 2122; c) V. Sterba in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Diazonium- and Diazogroups*, Wiley, New York 1978, S. 91; d) R. Pütter in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed. Band 10/3, Thieme, Stuttgart 1965, S. 595.
- [5] In Anlehnung an die Synthese von 4a: I. Ya. Kachkurova, L. D. Ashkinadse, M. Kh. Shamsutdinova, L. A. Kazitsyna, *Zh. Org. Khim.* 23 (1987) 1831.

- [6] Alle neuen Verbindungen sind durch IR-, <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR- und Massenspektren sowie Elementaranalysen vollständig charakterisiert.
- [7] Vgl. beispielsweise J. W. Haworth, D. H. Hey, *J. Chem. Soc.* 1940, 361. Hier ist die Synthese von *N,N'*-(1,4-Phenylene)bis(*N*-nitrosoacetamid) beschrieben.
- [8] R. Huisgen, L. Krause, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 574 (1951) 157.
- [9] R. Huisgen, H. Nakaten, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 573 (1951) 181.
- [10] Synthese von 9d [7]: gelbes kristallines Pulver, das bei starkem Erhitzen verpufft. IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3010, 2980, 2950, 2920, 2820, 1730, 1530, 1400, 1290, 1115, 1055, 935, 890, 770, 660. <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.87 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 3.64 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 5.06 (s, 4 H, COCH<sub>2</sub>), 6.77 (s, 2 H, H<sub>arom</sub>).

### Synthese und Charakterisierung eines Porphyrin-Cyclam-Liganden mit zwei koordinierenden Zentren und seines Eisen(III)/Kupfer(II)-Komplexes \*\*

Von Véronique Bulach, Dominique Mandon\* und Raymond Weiss\*

Ein Zugang zu homo- und heteronuclearen zweikernigen Porphyrinkomplexen, der über einfache Reaktionen und mit hoher Ausbeute erfolgt, ist von besonderem Interesse. Dies gilt nicht nur für das Gebiet der synthetischen Analoga von aktiven Zentren, die an biologischen Prozessen beteiligt sind, sondern auch für viele andere Gebiete, bei denen Metalloporphyrine eine Rolle spielen, z. B. für die Katalyse, Redoxvorgänge, die Chemie gemischtvalenter Verbindungen und sogar die selektive DNA-Spaltung<sup>[1–4]</sup>.

Eines der ungewöhnlichsten Enzyme mit mehreren Metallzentren ist die Cytochrom-c-Oxidase<sup>[5]</sup>, in der eine Eisen(cyt<sub>a</sub>) und eine Kupfer-Untereinheit(Cu<sub>A</sub>) mit dem Hämeisen-Kupfer-Paar cyt<sub>a3</sub>-Cu<sub>B</sub> in Wechselwirkung stehen, um die Reduktion von Disauerstoff zu Wasser in protischem Milieu zu katalysieren ( $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O, E^\circ = +1.23\text{ V vs. NHE}$ ).

Bis jetzt konnte die Struktur dieses Enzyms nicht zweifelsfrei geklärt werden. Während die Untereinheiten cyt<sub>a</sub> und Cu<sub>A</sub> als Elektronenträger zu fungieren scheinen, ist das cyt<sub>a3</sub>-Cu<sub>B</sub>-Paar vermutlich für die Komplexierung, die Reduktion und die Spaltung des Disauerstoff-Moleküls verantwortlich. Im oxidierten Zustand zeigt dieses Paar magnetische Eigenschaften und ist ESR-aktiv (entspricht einem Spingrundzustand von  $S = 2$ ), das Ergebnis einer starken antiparallelen Kopplung ( $-J > 200\text{ cm}^{-1}$ ) zwischen dem High-spin-Eisen(III)-Ion und dem Kupfer(II)-System, was auf die Beteiligung eines „inneren“ oder „äußeren“ Brückenliganden hinweist. Die neuesten EXAFS-Messungen zeigen, daß der Abstand Cu-Fe in cyt<sub>a3</sub>-Cu<sub>B</sub> annähernd 3 Å beträgt<sup>[6]</sup>.

Zugang zu Heterodimetall-Verbindungen erhält man über Selbstorganisationsmethoden<sup>[7]</sup>, die jedoch das Arbeiten mit reaktiven Vorstufen erfordern oder mit Chelatliganden, die kovalent an ein Porphyrin gebunden sind<sup>[8]</sup>. Von solchen Chelatliganden sind jedoch nur wenige Beispiele bekannt, und ihre effiziente, selektive Metallierung muß erst noch untersucht werden.

Die gewünschte Heterodimetall-Verbindung soll im festen Zustand und in Lösung thermisch stabil sein, die beiden Metallzentren in räumlicher Nähe zueinander enthalten und

[\*] Prof. Dr. R. Weiss, Dr. D. Mandon, V. Bulach  
Laboratoire de Cristallochimie et Chimie Structurale  
URA CNRS 4242  
Institut Le Bel, Université Louis Pasteur  
4, Rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique gefördert. Dr. E. Bill und Prof. A. X. Trautwein (Medizinische Universität Lübeck) schulden wir Dank für die ESR-Messungen und Spektrenanalysen; Dr. M. Momenteau danken wir für hilfreiche Diskussionen. R. W. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für finanzielle Unterstützung.